

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-104800
 (43)Date of publication of application : 22.04.1997

(51)Int.CI. C08L 47/00
 C08F236/04
 C08L 95/00
 C10C 3/02
 // (C08F236/04
 C08F220:04
 C08F212:08)

(21)Application number : 07-289196	(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
(22)Date of filing : 12.10.1995	(72)Inventor : SUZUKI GINPEI MEYA MITSURU OKUBO YUKIHIRO YAMADA KINJI

(54) ASPHALT MODIFIER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an asphalt modifier high in mechanical stability and dispersibility or solubility in asphalt, and capable of giving an asphalt compsn. excellent in aggregate grab, tackiness, flow resistance, etc.

SOLUTION: This asphalt modifier comprises as the main component a conjugated diene copolymer comprising (1) 55.0–99.9wt.% conjugated diene units, (2) 0.1–5.0wt.% unsatd. carboxylic acid alkali metal salt units, (3) 0–4.9wt.% unsatd. carboxylic acid units [provided that the total amt. of the components (2) and (3) is 0.1 to 5.0wt.%], and (4) 0–44.9wt.% arom. vinyl compd. units.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	26.03.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3336833
[Date of registration]	09.08.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3336833号
(P3336833)

(45) 発行日 平成14年10月21日 (2002. 10. 21)

(24) 登録日 平成14年8月9日 (2002. 8. 9)

(51) Int.Cl.
C 08 L 13/02
C 08 F 236/04
C 08 L 95/00
C 10 C 3/02
// (C 08 F 236/04

国別記号

F I
C 08 L 13/02
C 08 F 236/04
C 08 L 95/00
C 10 C 3/02
C 08 F 220:04

Z

請求項の数 1 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-289198
(22) 出願日 平成7年10月12日 (1995. 10. 12)
(65) 公開番号 特開平9-104800
(43) 公開日 平成9年4月22日 (1997. 4. 22)
審査請求日 平成11年3月26日 (1999. 3. 26)

(73) 特許権者 00004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72) 発明者 鈴木 錠平
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内
(72) 発明者 目野 充
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内
(72) 発明者 大久保 寿浩
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内
(74) 代理人 100100985
弁理士 福沢 俊明
審査官 寺坂 真貴子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アスファルト改質材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 共役ジエン単位55～99.9重量%、(B) 不飽和カルボン酸アルカリ金属塩単位0.1～5重量%、(C) 不飽和カルボン酸単位0～4.9重量% (但し、(B) と (C) の合計量を0.1～5重量%とする。) および (D) 芳香族ビニル化合物単位0～44.9重量%からなる共役ジエン系共重合体が水にアниオン系乳化剤に上り分散したラテックスであって、粘度が20～500mpa・秒、平均粒子径が80～200nm、ゲル含量が0.1～50重量%、pHが8.7以上であり、かつ該共役ジエン系共重合体のムーニー粘度 (ML1+4, 100℃) が80～180であるラテックスを主成分とするアスファルト改質材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明の属する技術分野】 本発明は、不飽和カルボン酸アルカリ金属塩単位を含有する共役ジエン系共重合体を主成分とし、機械的安定性、アスファルトへの分散・溶解性、骨材に対する把持力と粘着力、耐流動抵抗性等に優れたアスファルト改質材に関する。

【0002】

【従来の技術】 アスファルト、タル等の沥青材料は防水性、防腐性を有し、古くから道路舗装材、ルーフィング材、被覆材等に使用されている。特にアスファルトは、通常、骨材、充填材等を適量混合した組成物として使用されるが、このようなアスファルト組成物は、そのままでは多くの用途に対して、感温性が高く、接着性、耐摩耗性、耐衝撃性等が低く、また低温特性にも劣るなどの欠点を有する。これに対して、アスファルト組成物に改質材としてゴム成分を配合することにより、感温性

が低下し、骨材との付着性や耐摩耗性が増大し、また機械性が向上するなどにより低温特性も著しく改善された改質アスファルト組成物を得ることができる。従来、このような改質アスファルト組成物のゴム成分としては、主に、乳化重合により製造されるステレンーブタジエン共重合体ゴムラテックスが用いられてきた。そして、近年におけるアスファルト組成物の新たな用途への展開、アスファルト組成物の生産性の向上やコスト低減などに対応するために、アスファルト改質材としてのゴムラテックスの性能には、アスファルトに対する優れた分散・溶解性、骨材に対する大きな把握力（以下、「タフネス」という。）と粘着力（以下、「テナシティ」という。）が求められており、また空通量の増大や、車両の大型化と重畳化に伴う舗装の“わだち掘れ”を防止するために、耐流動抵抗性も求められている。しかし、従来のステレンーブタジエン共重合体ゴムラテックスは、このような要求に十分対応することができなかつた。前記問題を解決する方法として、アミド基、アミノ基、N-メチロール基、カルボキシル基、水酸基、グリシジル基の群から選ばれた極性基を有する共役ジエン系ゴムを配合した道路舗装用アスファルト組成物が提案されている（特公昭61-26942号公報参照）。しかしながら、前記道路舗装用アスファルト組成物は、その極性基含有共役ジエン系ゴムのアスファルトへの分散・溶解性が低く、骨材に対するタフネスおよびテナシティが不十分であり、またラテックスの機械的安定性も低く、例えばポンプ輸送時に凝集物が発生しやすいという欠点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術の問題点を解決すべく観察検討した結果なされたものであり、本発明の課題は、機械的安定性およびアスファルトに対する分散・溶解性が優れ、また骨材に対して大きなタフネスおよびテナシティを有し、しかも耐流動抵抗性にも優れたアスファルト組成物をもたらしうるアスファルト改質材を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 共役ジエン単位55～99.9重量%、(B) 不飽和カルボン酸アルカリ金属塩単位0.1～5重量%、(C) 不飽和カルボン酸単位0～4.9重量%（但し、(B)と(C)の合計量を0.1～5重量%とする。）および(D) 芳香族ビニル化合物単位0～44.9重量%からなる共役ジエン系共重合体が水にアニオン系乳化剤により分散したラテックスであって、粘度が20～500mPa・秒、平均粒子径が80～200nm、ゲル含率が0.1～50重量%、pHが8.7以上であり、かつ該共役ジエン系共重合体のムーニー粘度（ML1+4, 100°C）が80～180であるラテックスを主成分とするアスファルト改質材、を要旨とする。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。以下では、「改質アスファルト組成物」は、アスファルト改質材とアスファルトとを混練した組成物を意味し、また「改質骨材混合組成物」は、アスファルト改質材とアスファルトとを骨材等の添加剤とともに混合した組成物を意味するものとする。本発明のアスファルト改質材の主成分をなす共役ジエン系共重合体において、共役ジエンとしては、例えば1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペントジエン、2-メチル-1,3-ペントジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、4,5-ジメチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレン等を挙げることができる。これらの共役ジエンのうち、工業的に入手が容易であり、また優れたアスファルト改質材を得るには、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペントジエンが好ましく、特に好ましくは1,3-ブタジエンである。前記共役ジエンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における共役ジエン系共重合体中の共役ジエンの含有率は、55～99.9重量%、好ましくは60～80重量%である。この場合、共役ジエンの含有率が55重量%未満では、改質アスファルト組成物の可操作性が低下して、テナシティ、低温伸度等が損なわれ、一方99.9重量%を超えると、共役ジエン系共重合体ラテックスの機械的安定性およびアスファルトに対する分散・溶解性、改質アスファルト組成物のタフネス、改質骨材混合組成物の動的安定度等が低下する。また、不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロロアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等を挙げることができる。これらの不飽和カルボン酸のうち、特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸が好ましい。前記不飽和カルボン酸は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、不飽和カルボン酸アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等を挙げることができる。これらの不飽和カルボン酸アルカリ金属塩は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における共役ジエン系共重合体中の不飽和カルボン酸アルカリ金属塩の含有率は、0.1～5重量%、好ましくは0.3～3重量%であり、また不飽和カルボン酸の含有量は、0～4.9重量%、好ましくは0～3重量%である。但し、不飽和カルボン酸アルカリ金属塩と不飽和カルボン酸との合計含有率は0.1～5重量%である。この場合、不飽和カルボン酸アルカリ金属塩の含有率が0.1重量%未満では、共役ジエン系共重合体ラテックスの機械的安定性およびアスファルトに対する分散・溶解性、改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティ、改質骨材混合組成物の動的安定度等が低下し、一方5重

量%を超えると、共役ジエン系共重合体ラテックスの粘度が高くなり、またアスファルトに対する分散・溶解性、改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティ、改質骨材混合組成物の動的安定度等が低下する。また、飽和カルボン酸の含有率が4.9重量%を超えても、共役ジエン系共重合体ラテックスの粘度が高くなり、またアスファルトに対する分散・溶解性、改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティ、改質骨材混合組成物の動的安定度等が低下する。また、芳香族ビニル化合物としては、例えはステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルステレン、 p - t -ブチルステレン、モノクロロステレン、ジクロロステレン、モノブロモステレン、ジブロモステレン、1、1-ジフェニルステレン、N,N-ジメチル- p -アミノステレン、N,N-ジエチル- p -アミノエチルステレン、N,N-ジエチル- p -アミノエチルステレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等を挙げることができる。これらの芳香族ビニル化合物のうち、特にステレン、 α -ステレンが好ましい。前記芳香族ビニル化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における共役ジエン系共重合体中の芳香族ビニル化合物の含有率は、0~44.9重量%、好ましくは15~40重量%である。この場合、芳香族ビニル化合物の含有率が44.9重量%を超えると、改質アスファルト組成物の可撓性が低下し、テナシティ、低温伸度等が損なわれ、また改質骨材混合組成物の動的安定度等も低下する。

【0006】さらに、本発明の共役ジエン系共重合体においては、所望により、前記共役ジエン、不飽和カルボン酸アルカリ金属塩、不飽和カルボン酸および芳香族ビニル化合物以外に、これらの単體と共重合可能な他の不飽和単體、例えはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、 n -ヘキシル(メタ)アクリレート、 2 -エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 2 -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 2 -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、マレイミド等の不飽和アミドまたは不飽和イミド類；(メタ)アクリロニトリル、シアノ化ビニリデン等のシアノ化ビニル化合物等を1種以上共重合させることもできる。これらの他の不飽和単體の使用割合は、全単體成分に対して、通常、20重量%以下である。本発明において、共役ジエン系共重合体が前記他の不飽和単體を含有する場合、前記(A)、

(B)、(C)および(D)の各単位の含有率は、(A)~(D)単位の合計含有率を100重量%とするときの含有率を意味するものとする。

【0007】本発明における共役ジエン系共重合体は、水に分散したラテックスの状態で使用することが好ましい。このような共役ジエン系共重合体ラテックスは、好ましくは①それぞれ所定量の共役ジエンおよび不飽和カルボン酸を、場合により不飽和カルボン酸アルカリ金属塩および/または芳香族ビニル化合物や他の不飽和単體とともに、公知の乳化重合法により共重合し、重合途中および/または重合終了後に共重合体ラテックス中のカルボキシル基を弱性アルカリで中和し、pHを6以上に調整することにより製造される。この場合、pHが6未満では、得られる共役ジエン系共重合体中に不飽和カルボン酸アルカリ金属塩を所定量含有させることができず、共役ジエン系共重合体ラテックスの機械的安定性およびアスファルトに対する分散・溶解性が不十分となり、また改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティ、改質骨材混合組成物の動的安定度等が低下する。また、本発明における共役ジエン系共重合体ラテックスは、所望により、②それぞれ所定量の共役ジエンおよび不飽和カルボン酸アルカリ金属塩を、場合により不飽和カルボン酸および/または芳香族ビニル化合物や他の不飽和単體とともに、公知の乳化重合法により共重合することによっても得ることができる。前記乳化重合法に使用される乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤等は特に限定されるものではないが、乳化剤としては、例えオレイン酸のスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、こはく酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム等のアニオン系乳化剤や、ふつ素系界面活性剤等の1種以上を挙げることができる。本発明においては、乳化剤としてオレイン酸のスルホン酸ナトリウムを使用することにより、特に優れた効果を達成することができる。乳化剤の使用量は、全単體成分に対して、通常、0.5~10重量%、好ましくは1~8重量%である。この場合、乳化剤の使用量が0.5重量%未満では、凝集物が生成するなどしてラテックスの重合安定性が低下し、共役ジエン系共重合体ラテックスの製造に支障を来たすおそれがあり、一方10重量%を超えると、改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティが低下する傾向がある。重合開始剤としては、例え過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機系重合開始剤；ベンゼンハイドロバーオキサイド、パラメンタンハイドロバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、 t -ブチルハイドロバーオキサイド等のハイドロバーオキサイド類や、アソイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ化合物等の有機系重合開始剤等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、単独でまたは2

種以上を混合して使用することができる。重合開始剤の使用量は、全単体成分に対して、通常、0.03~2重量%、好ましくは0.05~1重量%である。また、乳化重合を促進させるために、前記重合開始剤とともに、ピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、グルコース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、L-アスコルビン酸およびその塩等の還元剤や、グリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等のキレート剤を併用することもできる。連鎖移動剤としては、例えば α -ステレンダイマー、好ましくは2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペントン成分を60重量%以上含有する α -ステレンダイマー、ターピノーレン、 α -テルビネン、 γ -テルビネン、ジベンテン、 α -オクチルメルカプタン、 α -ドデシルメルカプタン、 α -ドデシルメルカプタン、 α -ヘキサデシルメルカプタン、ジメチルキサンゲンジスルフィド、ジエチルキサンゲンジスルフィド、ジイソブリカルキサンゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジベンタメチレンチウラムジスルフィド等を挙げることができる。これらの連鎖移動剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、全単体成分に対して、通常、0.01~5重量%、好ましくは0.03~1重量%である。乳化重合に際しては、前記乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤のほか、必要に応じて各種電解質、pH調整剤等を併用し、前記単体成分の合計100重量部に対して、例えば、水を、通常、100~300重量部使用し、重合温度を、通常、10~80°C、好ましくは30~60°Cとし、通常、15~40時間重合させる。乳化重合時の各単体の添加方法については、一括添加方式、分割添加方式、連続添加方式のいずれでもよく、また単体成分の一部または全部を予め乳化して添加してもよく、あるいはこれらの方を組合せてよい。

【0008】このようにして製造される共役ジエン系共重合体ラテックスは、粘度が、通常、10~1,000 mPa·秒、好ましくは20~500 mPa·秒であり、また円形分が、通常、40~70重量%、好ましくは45~60重量%である。前記共役ジエン系共重合体ラテックスの平均粒子径は、通常、60~300 nm、好ましくは80~200 nmである。この場合、平均粒子径が60 nm未満では、共役ジエン系共重合体ラテックスの粘度が上昇して取扱いが困難となり、またアスファルトに対する分散・溶解性も低下する傾向があり、一方300 nmを越えても、アスファルトに対する分散・溶解性が低下する傾向がある。なお、ここでいう平均粒子径とは、後述する測定法により算出した値である。共役ジエン系共重合体ラテックスの平均粒子径は、乳化重合時の水、乳化剤あるいは重合開始剤の使用量や、重合

温度等の条件を適切に組合せることにより、容易に目的とする値に調整することができる。前記共役ジエン系共重合体ラテックスのゲル含量は、通常、0.1~80重量%、好ましくは0.1~50重量%、さらに好ましくは0.1~30重量%である。この場合、ゲル含量が0.1重量%未満では、アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティが低下する傾向があり、一方80重量%を超えると、アスファルトに対する分散・溶解性が低下する傾向がある。なお、ここでいうゲル含量とは、後述する測定法により求めたトルエン不溶部分である。共役ジエン系共重合体ラテックスのゲル含量は、乳化重合時に分子量調節剤として作用する連鎖移動剤の種類や量を適切に選定することにより、容易に目的とする値に調整することができ、また乳化重合時の重合開始剤の量、重合温度等によっても調整することができるが、これらの条件を適切に組合せることが好ましい。本発明における共役ジエン系共重合体は、団形ゴムとしたときのムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C。以下同様。) が、通常、50~200、好ましくは80~180である。この場合、ムーニー粘度が50未満では、アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティが低下する傾向があり、一方200を超えると、アスファルトに対する分散・溶解性が低下する傾向がある。共役ジエン系共重合体のムーニー粘度は、乳化重合時の連鎖移動剤の種類や量、重合開始剤の量等の条件を適切に組合せることにより、容易に目的とする値に調整することができる。本発明のアスファルト改質材の主成分である共役ジエン系共重合体は、前記乳化重合により製造されるラテックスとして使用することが好ましいが、場合により、該ラテックスから共役ジエン系共重合体を例えば塩析凝固して回収し、クラム状あるいは粉末状の團形ゴムとして使用することもできる。本発明のアスファルト改質材には、必要に応じて、分散剤、安定化剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、剥離防止剤、防腐剤、消泡剤等や、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の保護コロイドを添加することもできる。

【0009】本発明のアスファルト改質材は、下記する各種アスファルトと混練した改質アスファルト組成物として、あるいはさらに骨材のほか、場合により充填材、補強材等を混合した改質骨材組成物として使用される。本発明のアスファルト改質材が適用されるアスファルトとしては、特に限定されるものではなく、天然アスファルト、石油アスファルト、再生アスファルトや、これらの混合物を挙げることができる。前記天然アスファルトとしては、例えばギルソナイト、グラントスピッチ、グラハマイト、トリニダッドレークアスファルト等を挙げることができる。これらの天然アスファルトは、単独または2種以上を混合して使用することができる。前記石油アスファルトとしては、例えば原油の蒸留により得

られる各種針入度グレードのストレートアスファルト、これらのストレートアスファルトを触媒の存在下あるいは不存在下で空気を吹き込むことにより製造されるブローンアスファルトやセミブローンアスファルト、アスファルト質を含む石油留分からプロパン、ブタン等の溶剤により分離して得られる溶剤脱脂アスファルト等を挙げることができる。これらの石油アスファルトは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記再生アスファルトは、例えば使用済アスファルト系道路舗装材等からプロパン、ブタン等の溶剤によりアスファルト成分を抽出することにより得られるものである。このような再生アスファルトを使用する際には、本発明のアスファルト改質材とともに、再生用添加剤、例えばアロマティック系オイル、ナフテン系オイル、バラフィン系オイル等を、単独あるいは2種以上で併用することが好ましい。これらのアスファルトのうち、最も好ましいアスファルトは、ストレートアスファルトであり、特に25℃針入度が40～150、好ましくは60～120の範囲に入るストレートアスファルトが好ましい。本発明のアスファルト改質材をアスファルトと混練する際の使用量は、得られる改質アスファルト組成物あるいは改質骨材組成物の使用目的により変わるが、例えば道路舗装材の場合、アスファルト100重量部に対し、固形分として、通常、0.2～20重量部、好ましくは1～10重量部である。本発明のアスファルト改質材を用いて改質アスファルト組成物あるいは改質骨材混合組成物を調製する際には、適当なプラント、例えば道路舗装用加熱アスファルト組成物製造プラントを用い、場合により骨材、充填材等を混合したアスファルトに対して、適当量のアスファルト改質材を添加し、十分混練する。この場合、例えば、(イ)アスファルト改質材、アスファルト、骨材等を常温で混練することにより、道路舗装用の常温改質骨材混合組成物を得ることができ、また、(ロ)アスファルト、骨材等を、比較的の低温、例えば骨材温度80～120℃とした液状アスファルトに、アスファルト改質材を添加、混練することにより、道路舗装用の半加熱改質骨材混合組成物を得ることができ、さらに(ハ)一般的の加熱アスファルト組成物と同様にして120℃を越える温度で骨材等を混合したアスファルトに、アスファルト改質材を添加、混練することにより、道路舗装用の加熱改質骨材混合組成物を得ることができる。これらの何れの方法でも本発明の効果が十分発現されるが、特に(ハ)の加熱混練法の場合に、最も本発明の効果を達成することができる。本発明のアスファルト改質材を用いた改質アスファルト組成物あるいは改質骨材混合組成物は、道路舗装材のほか、ルーフィング材、被覆材、防水・止水材、シーリング材、制振材等として有用である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の

実施の形態を具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものでない。なお、実施例および比較例中における部および%は、特に断らないかぎり重量基準である。

【実施例】

実施例1～5および比較例1～4

共重合体ラテックス

単量体組成を表1（実施例1～5）および表2（比較例1～4）に示すとおりとし、内容積100リットルのオートクレーブを用いて、通常の乳化重合法により、各共重合体ラテックスを製造した。得られた各共重合体ラテックスの性状を、次のようにして測定・評価した。

平均粒子径：各共重合体ラテックスをオスミウム酸で処理し、これを倍率3万倍の大塚電子（株）製レーザー粒径解析システムLPA-3100を用いて、電子顕微鏡写真にとり、粒子100個以上の粒子径を測定し、数平均により算出して測定した。

ゲル含量：各共重合体ラテックスから形成した乾燥フィルム（aミリグラム）を、攪拌下で、50℃のトルエン100ミリリットル中に2時間浸漬したのち、120メッシュ金網を用いてろ過した。次いで、ろ液の一部（cミリリットル）を正確に分取して、蒸発乾固させ、得られた残存固形分（bミリグラム）を秤量し、下記式により測定した。

$$\text{ゲル含量} (\%) = \left[[(a-b) \times (100/c)] / a \right] \times 100$$

ムニ一粘度：各共重合体ラテックスから共重合体を回収し、JIS K6387に準拠して測定した。

機械的安定度：マロン式試験機により、JIS K6387に準拠して評価した。

【0011】改質アスファルト組成物

表1（実施例1～5）および表2（比較例1～4）に示す配合处方を用い、4枚羽根攪拌翼を備えた攪拌機により、170℃、回転速度400～500 rpmの条件下で混練して、各改質アスファルト組成物を調製した。ここで、ストレートアスファルトは、針入度60～80（平均70）のもの（日本石油（株）製）であり、また再生アスファルトは、使用済み道路舗装材から抽出したアスファルトに、再生添加剤（アロマティック系オイル）を添加して、針入度70に調整したものである。得られた各改質アスファルト組成物について、混練後の外観を目視にて観察し、各共重合体ラテックスのアスファルトに対する分散・溶解性を、

優：30分以内に均一に分散あるいは溶解する、

普通：30分を超えて1時間以内に均一に分散あるいは溶解する、

不良：1時間を超える時間混練しても“ブツ”が認められる、

の3段階で評価した。また、前記分散・溶解性以外の物性は、「舗装試験法便覧」（昭和63年11月10日、（社）日本道路協会発行）記載の方法に準拠して評価し

た。

改質骨材混合組成物

「アスファルト舗装要綱」（平成6年6月20日、第6版、（社）日本道路協会発行）に規定する密粒度アスファルト混合物（20）に従い、5号砕石21%、6号砕石25%、7号砕石13%、スクリーニングス6%、粗砂19%、細砂12%、石粉4%からなる骨材配合物を用い、この骨材配合物100部に対して、各改質アスファルト組成物を5、6%添加し、170～180℃で混合して、各改質骨材混合組成物を調整した。得られた各改質骨材混合組成物をローラーコンパクターにより締固めして、供試体を作製し、「舗装試験法便覧」（昭和63年1月10日、（社）日本道路協会発行）記載のホールドラッキング試験方法に準拠して、動的安定性を評価した。

【0012】評価結果

本発明の共役ジエン系共重合体からなるアスファルト改質材は、ラテックスとしての機械的安定度およびアスファルトに対する分散・溶解性が高く、また改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティ、低温伸度並びに60℃粘度が優れ、しかも改質骨材混合組成物の動的安定度も優れていた。これに対して、比較例1は、共重合体ラテックスのpHが低く、該共重合体中にアクリル

酸ナトリウム単位が含まれないため、該ラテックスの機械的安定度およびアスファルトに対する分散・溶解性が低く、また改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティが劣り、60℃粘度が低く、しかも改質骨材混合組成物の動的安定度も劣っていた。比較例2も、共重合体中にアクリル酸ナトリウム単位が含まれないため、該共重合体ラテックスの機械的安定度およびアスファルトに対する分散・溶解性が低く、また改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティが劣り、60℃粘度が低く、しかも改質骨材混合組成物の動的安定度も劣っていた。比較例3は、共重合体中のアクリル酸ナトリウムの含有率が多すぎるため、共重合体ラテックスの粘度が著しく高く、アスファルトに対する分散・溶解性が低く、また改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティが劣り、60℃粘度が低く、しかも改質骨材混合組成物の動的安定度も劣っていた。さらに比較例4は、共重合体中のブタジエンの含有率が少ないため、改質アスファルト組成物のタフネスおよびテナシティが劣り、60℃粘度が低く、しかも改質骨材混合組成物の動的安定度も劣っていた。以上の結果を、表1（実施例1～5）および表2（比較例1～4）にまとめて示す。

【0013】

【表1】

表 1

	実施例				
	1	2	3	4	5
共重合体ラテックス					
単量体組成(%)					
・ブタジエン	72	68	69.7	62	69
・アクリル酸	1	2	0.3	3	—
・アクリル酸ナトリウム	—	—	—	—	—
・ステレン	27	30	30	35	30
共重合体ラテックスの性状					
pH	9.5	9.7	9.3	8.7	9.0
粘度($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)(#1)	40	70	40	100	30
平均粒子径(μm)	140	130	140	130	140
ゲル含量(%)	10	8	13	9	15
ムーニー粘度(ML... 100°C)	100	120	110	120	130
機械的安定度(%)(#2)	0.002	0.002	0.005	0.001	0.003
配合処方(部)					
共重合体ラテックス(固形分)	4	4	4	4	4
ストレートアスファルト	96	—	96	96	96
再生アスファルト	—	96	—	—	—
改質アスファルト組成物の物性					
分散・溶解性	優	優	優	優	優
針入度	53	50	54	52	53
軟化点(°C)	63	65	62	64	64
タフネス(N·m)	29.4	31.8	29.1	28.6	26.5
テナシティ(N·m)	23.7	25.3	24.8	24.4	23.1
伸度(cm)					
・7°C	43	39	45	36	48
・15°C	100+	100+	100+	100+	100+
60°C粘度(Pa·S)	1510	1690	1320	1470	1280
改質骨材混合組成物の物性					
動的安定度(回/mm)	6300	7875	5727	7412	5250

(*1)ラテックス濃度50%。

(*2)凝集物の量。

表 2

	比較例			
	1	2	3	4
共重合体ラテックス				
単量体組成(%)				
・ブタジエン	72	73	67	44
・アクリル酸	1	—	8	—
・アクリル酸ナトリウム	—	—	—	1
・スチレン	27	27	25	55
共重合体ラテックスの性状				
pH	4.0	9.3	9.2	9.0
粘度(mPa・秒)(#1)	30	50	2500	30
平均粒子径(nm)	130	80	120	150
ゲル含量(%)	7	5	13	15
ムーニー粘度(ML ₁₊ , 100°C)	100	50	130	100
機械的安定度(%)(#2)	1.168	1.352	0.002	0.003
配合処方(部)				
共重合体ラテックス(固形分)	4	4	4	4
ストレートアスファルト	96	96	96	96
再生アスファルト	—	—	—	—
改質アスファルト組成物の物性				
分散・溶解性	普通	優	不良	優
針入度	60	56	62	56
軟化点(°C)	56	55	54	58
タフネス(N・m)	7.9	5.8	7.3	6.7
テナシティ(N・m)	3.9	2.7	3.8	3.2
伸度(cm)				
・7°C	21	69	33	16
・15°C	85	100+	65	29
60°C粘度(Pa・S)	450	380	410	390
改質骨材混合組成物の物性				
動的安定度(回/mm)	2170	1800	2100	1969

(*1)ラテックス濃度50%。

(*2)凝集物の量。

【0015】

【発明の効果】本発明のアスファルト改質材は、ラテックスとして、低粘度で取扱いが良好であり、機械的安定性およびアスファルトに対する分散・溶解性が優れ、また改質アスファルト組成物としたとき、骨材に対して大きなタフネスおよびテナシティを有し、60°C粘度が高くて感温性が低く、しかも改質骨材混合組成物としたとき、動的安定度が高くて耐流動抵抗性が優れている。し

たがって、本発明のアスファルト改質材は、近年特に強く要求されているアスファルト系道路舗装材の“わだち掘れ”を有効に防止しうる特性を有するとともに、再生アスファルトの改質、多様なアスファルト組成物への適用等を含め、アスファルト組成物の新たな用途への展開を広げ、生産性の向上、コスト低減等にも資するところが大である。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷ 説明記載
C08F 220:04
212:08)

F 1
C08F 212:08

(72) 発明者 山田 欣司
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内

(56) 参考文献
特開 昭58-147456 (JP, A)
特開 昭60-158256 (JP, A)
特開 平4-298557 (JP, A)
特開 平1-266114 (JP, A)
特開 昭63-57651 (JP, A)
特開 昭59-113057 (JP, A)
特開 昭59-131664 (JP, A)
特開 昭54-134742 (JP, A)
特開 昭52-137084 (JP, A)
米国特許5045776 (U.S., A)
米国特許4544690 (U.S., A)

(58) 調査した分野(Int.C1.⁷, DB名)

C08L 13/00 - 13/02
C08F 236/00 - 236/22
C08F 220/00 - 220/70
C08F 212/00 - 212/08
C08L 95/00
CA (SNTN)